Aus der phys.-chem. Abteilung des chemischen Instituts der Universität Breslau.

Borsäure, Wasser und Amylalkohol,

ein Beitrag zur Molekulartheorie der Lösungen.

Inaugural-Dissertation,

die nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung

der hohen philosophischen Fakultät der Königl. Universität zu Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

am Sonnabend, den 25. März 1905, mittags 12 Uhr

in der Aula Leopoldina

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

öffentlich verteidigen wird

Paul Mueller.

Opponenten:

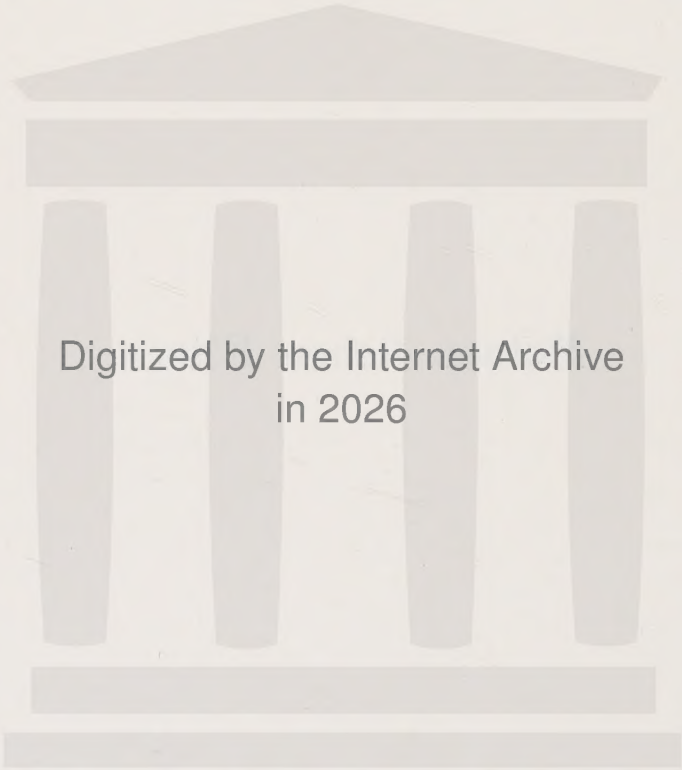
Fräulein cand. phil. **Anna Hamburger,**

Herr Dr. phil. **Hans Schäfer.**

Breslau 1905.

Druck von Grass, Barth u. Comp. (W. Friedrich).

Meinen lieben Eltern.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543101_0140

Vorliegende Arbeit wurde vom S.-S. 1903 bis W.-S. 1904/5 in der physikalisch - chemischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität Breslau ausgeführt.

Dem Direktor dieses Instituts,

Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. Ladenburg,

fühle ich mich für sein Interesse und sein stetes, geneigtes Wohlwollen zu großem Dank verpflichtet.

Ganz besonders möchte ich diese Gelegenheit wahrnehmen,

Herrn Prof. Dr. F. Pax,

z. Zt. Dekan der philosophischen Fakultät,

für sein außerordentlich wohlwollendes Interesse und die vielen während meiner ganzen Studienzeit empfangenen Anregungen und Förderungen aufs herzlichste zu danken.

Herrn Prof. Dr. **R. Abegg**

erlaube ich mir für die Anregung zu dieser Arbeit und die gütige Unterstützung und wissenschaftliche Förderung bei ihrer Ausführung, sowie für sein mir persönlich bewiesenes Wohlwollen und seine Anteilnahme meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhalt.

Seite

I. **Polyborate in Lösung.**

Einleitung 9

Zusammenfassung bekannter Tatsachen 10

Teilungsfaktor 12

Experimentelles 15

Massenwirkungsgleichung 17

Temperaturkoeffizient 22

Ergebnis 21

II. **Amylalkohol, Wasser, Borsäure.**

a. Alkoholhydrat des Amyl.-A.

Bestimmung des freien Wassers 24

„ „ „ Amylalkohol 24, 29

„ der Amyl-Wasserverbindung 26

Experimentelles . . . . . 26—29

Ergebnis 30

b. Amylalkohol-Borsäureverbindung.

Bestimmung des freien Wassers 30

„ der Amyl-Wasserverbindung 31

„ der Amyl-Borsäureverbindung 31

Experimentelles . . . . . 30—32

Ergebnis und seine anderweitige Bestätigung . . . 33

III. **Löslichkeit der Borsäure in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln.**

Zusammenfassung 38

I. Polyborate in Lösung.

Eine oft anzutreffende Eigenschaft mehrbasischer Säuren ist die Bildung von kondensierten Molekeln; ein solches fast typisches Verhalten zeigen z. B. die Säuren des Bors, Siliciums, Phosphors, Arsens, des Schwefels, Chroms, Molybdäns und Wolframs.

Viele von ihnen (beim Bor und Silic.) kommen in der Natur hauptsächlich als Salze der komplexen Säure vor. Die infolgedessen nahe liegende Annahme, daß das diesen Verbindungen charakteristische komplexe Anion besonders stabil sei, scheint indessen nicht zuzutreffen. So haben Kahlenberg und Schreiner[1]) am Borax nachgewiesen, daß Polyborate, also Salze kondensierter Borsäuren, nur in höheren Konzentrationen in merklichem Grade anzutreffen sind; mit steigender Verdünnung werden sie unbeständiger und sind schließlich nur noch in minimalem Betrage neben ihren auf ihre Kosten stark angewachsenen Komponenten vorhanden.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Abegg untersuchte ich die Gleichgewichte, durch die dieser umkehrbare Vorgang gekennzeichnet wird.

In einer gleichzeitigen, inzwischen veröffentlichten[2]) Untersuchung, die Auerbach im hiesigen Institut anstellte, wurde ein anderer Weg eingeschlagen, um Klärung über die Existenzbedingungen höherer Borsäurekomplexe zu

[1]) Z. phys. Ch. 20, 547 Kahlenb. u. Schr. Vergl. auch Shelton, ibid. 43, 494.

[2]) Auerbach, Z. anorg. Ch. 37, 353.

schaffen; ausgehend von dem Verteilungsgleichgewicht von NaOH gegenüber arseniger Säure und Borsäure zeigte Auerbach, wie man die Abweichungen der maßgebenden Konstanten von dem theoretisch aus den Dissoziationskonstanten berechneten Werte durch Annahme von Komplexen der arsenigen Säure wie der Borsäure erklären kann. Aus den elektrolytischen Dissoziationskonstanten in Verbindung mit eigenen Daten stellte er für verschiedenen Borsäuregehalt die Konzentration an Mono- und Polyborat und den Komplextypus fest, hauptsächlich für konzentrierte Borsäurelösungen.

Für solche berechnet er beides auch aus Zahlen von McLauchlan, die dieser für die Löslichkeit der Borsäure in Boraxlösungen, ebenfalls im hiesigen Institut gefunden hatte, und erhält Resultate, die mit seinen für hochkonzentrierte Lösungen gemachten Beobachtungen übereinstimmen.

Im Gegensatz zu der von ihm gewählten indirekten Methode bestimmte ich direkt die Komponenten des erwähnten Gleichgewichts, wobei ich hauptsächlich verdünnte Lösungen untersuchte.

Vor Mitteilung der Ergebnisse sei kurz noch einmal an folgendes erinnert:

1. Verdünnte Lösungen von Borax enthalten gemäß der Gleichung $B_4O_7'' \rightarrow 2BO_2' + 2HBO_2$ fast nur Monoborat und ungebundene Borsäure.[1]) Davon ist das Monoborat schwach hydrolysiert.[2])

2. In konzentrierten Lösungen treten die bei 1. entstehenden Produkte in merklichem Grade zu Kom-

[1]) Sind also auch herstellbar aus: $2NaOH + 4HBO_2$ oder $2NaBO_2 + 2HBO_2$ nach Kahlenberg und Schreiner l. c.

Der Einfachheit wegen wähle ich wie Auerbach nicht die hydratisierten Formeln, die manche Wahrscheinlichkeit für sich haben. Dazu cf. Kahlenberg und Schreiner l. c. 548; Shelton l. c. 494; Auerbach l. c. 355.

[2]) Bei Shelton l. c. zitiert.

plexen zusammen[1]), und zwar vereinigt sich in verschiedenem Verhältnis mit BO_2' als Einzelion HBO_2 als Neutralteil:[2])

$$BO_2' + nHBO_2 = H_n\,(BO_2)_{n+1}'.$$

Die Beständigkeit dieser Komplexe hängt von der Temperatur, Konzentration und andern Einflüssen ab; von NaOH werden sie z. B. zersetzt, wovon man bei der Titration Gebrauch macht. — Die ihnen entsprechenden Polyborsäuren selbst sind unbeständig, da sie eine bedeutend größere Dissoziationskonstante besitzen.[3]) als die einfache Säure: Das BO_2' vor die mögliche Verteilung zwischen H' und Neutralteil gestellt, wird sich also mit dem ersten zu der stabileren, nämlich geringer dissoziierten Verbindung vereinigen; folgendes Schema möge dies zeigen:

$$[b' + b \rightarrow p']$$
$$b' + H' \rightarrow b$$

(die Symbole seien b' für Boratanion, b für ungebundene einfache Säure, p' für Polyboratanion).

Oder auch: die freie Borsäure ist zu schwach dissoziiert[4]), um Einzelionen zur Komplexbildung hervorzubringen.

3. Zur quantitativen Bestimmung der Molekel- und Ionenarten in einer Boraxlösung dienen folgende Methoden:

a. Der NaOH-Gehalt wird entweder acidimetrisch (Methylorange, durch Borsäure nicht tangiert, als Indikator[5]) gemessen oder für reine Boraxlösungen gleich der titrierbaren Borsäure gesetzt (cf. 1 u. 3d).

[1]) Kahlenberg und Schreiner l. c.

[2]) Abegg und Bodländer, Z. anorg. Ch. 20, 471 (1899).

[3]) Auerbach l. c. 370.

[4]) Walker und Cormack, Jour. Chem. Soc. 77 (1900) 5. Z. phys. Ch. 32 (1900) 137.

[5]) Auerbach, l. c. 358.

b. Die Borsäure bildet mit polyvalenten Alkoholen (besonders Mannit) starke einbasische Säuren und ist in dieser Form (mit Phenolphtalein als Indikator) titrierbar.[1]) Ohne Mannitzusatz bleibt die Neutralisation wegen der Hydrolyse des entstehenden Borats unvollständig.[2])

c. Dem Na· entspricht, dem Gesetz der Elektroneutralität zufolge, der Gesamtboratgehalt, also Mono- – Polyborat. Aus diesem Grunde ist mit Mannit und NaOH das Boratanion und das Einzelion des Polyborats nicht titrierbar, wohl aber der Neutralteil desselben.

d. Dieser wie die freie Borsäure ist in der titrierbaren Borsäure inbegriffen. Zur Kenntnis der freien Borsäure gelangt man durch Verteilung der Borsäure in Wasser gegen Amylalkohol. Der Komplex bleibt dabei intakt, Jonen treten nicht in den Alkohol über (keine Flammenfärbung etwa durch übergetretene NaOH), sondern nur die freie Borsäure, entsprechend ihrem **Teilungsfaktor.** Dieser wurde von Fox[3]) zu 3.35 ± 0.03 bestimmt und von Auerbach[4]) und mir an pyridinfreiem Isoamylalkohol bestätigt gefunden.

Tabelle I.

	Bors. i. Wass.		i. Amyl.		k
Conc. mmol/l.	607.2	:	176.4	=	3.44
	589.3		177.4		3.32
	589.0		177.1		3.32
15°	586.0		173.4		3.38
Mittel : 3.37	427.4		127.6		3.35
	425.8		127.0		3.35
	289.1		84.9		3.41

(Forts. der Tabelle folg. Seite.)

[1]) Magnanini, Z. phys. Ch. 6, 58, Ber. 23. 542.
[2]) Shelton l. c.
[3]) Z. anorg. Ch. 35 (1903) 130. Abegg, Fox und Herz.
[4]) Auerbach l. c.

	Bors. i. Wass.		i. Amyl.		k
	894.0	:	264.0	=	3.37
	372.0		110.0		3.37
	371.8		110.8		3.36
25°	301.2		85.7		3.52
Mittel : 3.34	180.8		54.0		3.35
	49.15		15.45		3.18
	51.04		15.45		3.31
	26.02		8.05		3.24
35° : 3.31	146.3	:	44.27	=	3.31

In Tabelle I sind einige meiner Zahlen zugleich für verschiedene Tp. Der scheinbare Gang mit der Konzentration ist vielleicht auf Versuchsfehler zurückzuführen, obwohl auch bei Fox ein Gang etwas hervortritt. Er könnte auf eine Assoziation der Borsäure im Wasser bei höheren Konzentrationen ausgelegt werden, die aber nur in minimalem Betrage stattfände.[1])

Für meine Versuche mußte ich noch eine Korrektur an dem Teilungsfaktor anbringen, da er nur für Wasser und Amyl-A. gilt, nicht für Salzlösungen; diese erhöhen den Dampfdruck der Borsäure in Wasser, sie destilliert in den Amyl-A., bis der dort gesteigerte osmotische Druck ihrer Expansionskraft in der Salzlösung das Gleichgewicht hält. Es stellt sich also ein neues, von der Conc. der Salzlösung abhängiges, von der Menge des zu verteilenden Stoffes unabhängiges Gleichgewicht her; in meinen Lösungen wird der Teilungsfaktor durch Borat und Polyborat, resp. ihre Anionen beeinflußt.[2]) Diese wirken in zweifacher Form[3]), einmal treten sie mit dem gelösten Stoff in Aktion (Löslichkeitserhöhung), andererseits mit dem

[1]) cf. auch Kahlenb. u. Schreiner l. c.; bei Auerbach l. c. 354.

[2]) Rothmund, Z. phys. Ch. 33. 401. (1900); Abegg u. Riesenfeld, Z. phys. Ch. 40. 84 (1902).

[3]) cf. Baur, Ahr. Samml. VIII. 12. 477.

Lösungsmittel (Löslichkeitserniedrigung). Diesem zweiten Faktor, der für die Korrektion des Verteilungskoeffizienten allein in Betracht kommt, wird, wie folgt, Rechnung getragen: Der nicht festzustellende Einfluß des Polyboratanions sei gleich dem des Boratanions, also die gesamte aussalzende Wirkung gleich der des Gesamtborats. Riesenfeld[1]) fand als Löslichkeit reinem Wasser gegenüber für

NH_3 in 0.5 n NaCl $l/l_0 = 0.938$

NH_3 in n $NaBO_2$ $l/l_0 = 0.828$[2])

ich berechne aus meinen späteren Versuchen für

Bors. in 0.5 n NaCl $l/l_0 = 0.981$[3])

daraus folgt für

Bors. in 0.5 n $NaBO_2$ $l/l_0 = 0.866$

für Bors. in reinem Wasser ist $l/l_0 = 1$.

Mit einem aus diesen beiden Werten zu interpolierendem Faktor ist der Verteilungskoeffizient zu multiplizieren. Bei der Unsicherheit des Teilungsfaktors selbst dürften obige Annahmen zulässig sein. Für meine Salzlösungen (bis 0.2 n) wurde er in den Grenzen von 3.35 bis 3.17 gebraucht.

Nunmehr wurden die Konzentrationen der miteinander in Wechselwirkung stehenden Bestandteile einer Boraxlösung festgestellt. Es genügt, wie sich später zeigen wird, die Bestimmung von Na, freier Borsäure in der wässr. Schicht und titrierbarer Borsäure im Wasser.

a) **Na : 2 Bor.** Um zunächst die Verhältnisse, wie sie Auflösungen von Borax entsprechen, zu wahren, also zu verhindern, daß durch die Verteilung der Borsäure

[1]) l. c.

[2]) aus Riesenf. Werten für KBO_2 mit dem Quotienten Na/K, der bessere Konstanz als die Moduln zeigt, berechnet.

[3]) der geringe Amyl.-Gehalt derselben war zu vernachlässigen. cf. Tab. VII.

die Zusammensetzung der Lösung eine zu starke Änderung erfährt, wurden die ersten (I—IV) Versuche in Literflaschen angestellt. Mit Amyl.-A. gesättigtes Wasser wird mit gewogenen Mengen Borax versetzt und mit 25 cc Amyl.-A. bei 25° geschüttelt. Das Gleichgewicht war in einem Falle schon nach $^1/_2$ Tage erreicht, doch wurde immer bedeutend länger geschüttelt.

Später benutzte ich Flaschen von 500 und 120 cc Inhalt. Dem hier eintretenden stärkeren Verlust der Lösung an Borsäure wurde dadurch begegnet, daß in Parallelversuchen dem Amyl-A. von vornherein die aus dem einen Versuch gefundene Menge Borsäure zugesetzt wurde; ähnlich wie man beim Quecksilbermanometer durch Zufügen von Quecksilber den Druck erhöht und dadurch das Gasvolumen konstant erhält, wird durch Vermehrung des osmotischen Druckes im Amylalkohol, der hier ja lediglich als osmotisches Manometer fungiert, eine Konzentrat.-Änderung verhütet.

Nach Einstellung des Gleichgewichts wurde der **Na-Gehalt** titrimetrisch bestimmt, soweit er nicht schon vorher etwa aus den abgewogenen Mengen (unter Berücksichtigung der Volumveränderung beim Sättigen der Lösung mit Amyl.-A.) bekannt war. Beide Methoden lieferten nahe dieselben Resultate.

Die **titrierbare Borsäure** konnte für die ersten Versuche (I—IV und 1—5) dem Na gleichgesetzt werden unter Anbringung einer kleinen Korrektion für die in den Amyl-A. hinein- oder (wenn er schon vorher davon enthielt) herausgegangene Menge Borsäure. In den übrigen Fällen wurde sie titriert.

Die **freie Borsäure** ergab das Produkt aus Amyltiter und Teilungsfaktor.

b) **Na : (2 + x) Bor.** Von den reinen Boraxlösungen wurde zu anderen Verhältnissen von Na : Bor. übergegangen,

indem Borsäure entweder zugesetzt oder durch wiederholte Verteilung gegen Amyl-A. der Lösung entzogen wurde.

Zur Titration der Borsäure wurde, da sich hier der Einfluß der Kohlensäure stark geltend machte, karbonatfreie NaOH verwendet. Die Lauge wurde nach einem aus dem Ramsayschen Laboratorium mitgeteilten Verfahren hergestellt. Aus gesättigten Lösungen scheidet sich nämlich das darin wenig lösliche Karbonat ab, was bei der großen Dicnte der Lösung freilich oft Monate dauert. Bei dem „karbonatfreien" aus Alkohol gereinigten Handelsprodukt fällt das Karbonat schneller aus, ebenso bei KOH-Lösungen. Eine wesentliche Beschleunigung erzielte ich durch Filtration unter vermindertem Druck. Goachtiegel mit Asbesteinlage waren wenig geeignet, dagegen erhielt ich ein klares Filtrat mit einem Neubauertiegel mit Platinschwammboden. Durch geeignete Anordnung (Abschluß gegen die äußere Luft) konnte die trübe syrupöse NaOH in wenigen Augenblicken von ihrem Karbonat befreit werden, eine Methode, die der Küsterschen gleichkommen dürfte und einwandfreie NaOH liefert. (Eine Probe gab mit $Ba(OH)_2$ keine Trübung.) Bei Verwendung des gewöhnlichen Stangenfabrikats schieden sich beim Verdünnen mit ausgekochtem destillierten Wasser braune Flocken von Eisenhydroxyd (wohl aus den eisernen Pfannen stammend) ab.

Nachdem in der im vorangehenden Teil beschriebenen Art und Weise die 3 Größen Na, titrierbare Borsäure und freie Borsäure bestimmt worden sind, läßt sich ein Einblick in die Verhältnisse, die in Lösungen von NaOH und Borsäure herrschen, gewinnen.

Es sei b die freie Borsäure im Wasser,
b′ die Anzahl Äquivalente Monoborat,
p′ die Anzahl Äquivalente Polyborat,

sodaß also $b' + p' = Na$ ist, ferner n die Zahl der zu einem Äquivalent Polyborat kondensierten Molekeln Borsäure (für Triborat z. B. = 3), $(n - 1)$ demnach die Anzahl von Borsäuremolekeln, die von einem Äquivalent Polyborat titrierbar sind, also pro Neutralteil vorhandene Borsäure (für Triborat = 2), dann ist:

gesamte titrierbare Bors. $= (n-1)\,p' + b$
minus freie Bors.
$=$ der als Neutralteil vorhandenen Borsäure $(n-1)\,p'$

für Bi-Tri-Tetraborat beträgt also die Anzahl Äquivalente Polyborat $^1/_1$, $^1/_2$, $^1/_3$ der Borsäure im Neutralteil.

Die einzige jetzt noch unbekannte Größe n ist mit den experimentellen Daten nicht zu ermitteln und wir müssen unsere Zuflucht zu dem Massenwirkungsgesetz nehmen. n kommt nämlich in einer Massenwirkungsgleichung vor, deren andere Größen experimentell gegeben sind. Sie lautet folgendermaßen:

$$\frac{[\text{freie Bors.}]^n\,[\text{Monoborat}]}{[\text{Polyborat}]} = k$$

An folgendem konkreten Fall möge ihre Anwendung gezeigt werden:

(Versuch 9.)

Na $= 99.0$
titrierb. Bors. $= 148.2$
b $= 80.8$
$(n-1)\,p' = 67.4$
$b' = \text{Na} - p'$

$$\frac{b^n\,b'}{p'} = k$$

für die Annahme eines

Bi-borats $\dfrac{80.8\,(99.0-67.4)}{^1/_1\,67.4} = k_1$

Tri-borats $\dfrac{80.8^2\,(99.0-{}^1/_2\,67.4)}{^1/_2\,67.4} = k_2$

Tetra-borats $\dfrac{80.8^3\,(99.0-{}^1/_3\,67.4)}{^1/_3\,67.4} = k_3$

In Tabelle II sind die Konstanten für verschiedene Polyborate eingetragen, geordnet nach dem Verhältnis Gesamtborat B′ zu Na, (also nach $\dfrac{\text{Na} + (n-1)\,p'}{\text{Na}}$).
In meinen Versuchen variiert es von 1.04 bis 3.66 (zweite

Tabelle II. Konzentrationen in mmol/l.

Nr.	B′: Na	Na	(n — 1) p′	b	Konstanten : K . 10^3 für Bibor.	Tri-	Tetra-	Penta-	Bemerkungen.
3c	1.040	39.3	1.55	37.4	911.	69.5	3.95	0.19	Na:Bor = 1:2
28	1.103	207.3	21.3	53.9	470.	53.3	4.41	0.32	
5c″	1.120	50.0	6.0	43.3	318.	29.4	1.95	0.114	
5c′	1.120	50.0	6.0	43.2	317.	29.2	1.93	0.124	
23	1.136	51.6	7.0	44.6	284.	27.4	1.91	0.112	Na:Bor = 1:2
2c	1.145	48.4	7.0	48.9	242.	21.4	1.37	0.074	
III	1.150	50.0	7.5	42.5	241.	22.2	1.46	0.082	
34	1.152	93.9	14.3	33.9	189.	13.9	0.72	0.033	
IV	1.164	50.1	8.2	41.9	214.	19.6	1.27	0.072	
35	1.215	93.6	20.1	40.2	147.	13.4	0.84	0.046	
12	1.288	49.0	14.1	59.6	148.	21.0	1.99	0.163	
10	1.386	95.6	36.9	60.0	95.5	15.0	1.46	0.122	
2b′	1.392	96.8	37.9	58.1	90.3	13.8	1.31	0.105	
2b″	1.402	96.8	38.9	58.3	86.8	13.5	1.27	0.104	
22	1.403	102.8	41.4	61.4	91.0	15.0	1.49	0.126	
6	1.406	99.0	40.2	58.1	85.0	13.2	1.26	0.101	
4b′	1.409	97.6	39.9	56.8	82.2	12.5	1.16	0.092	
4b″	1.410	97.6	40.0	58.1	83.8	13.1	1.25	0.100	Na:Bor = 1:2
5b″	1.412	99.9	41.1	58.0	83.0	12.9	1.23	0.098	
I	1.413	100.0	41.3	58.7	83.4	13.2	1.26	0.103	
3b	1.415	98.4	40.8	57.1	80.7	12.5	1.16	0.093	

II.	1.428	102.0	43.6	58.4	78.0	12.6	1.20	0.097
7	1.483	99.0	47.8	64.5	69.1	13.1	1.40	0.125
8	1.590	99.0	58.4	71.7	49.9	12.3	1.50	0.152
24	1.609	205.7	125.0	66.2	42.7	10.0	1.14	0.107
32	1.612	191.6	117.2	73.2	46.4	12.2	1.53	0.159
5a″	1.633	199.8	126.4	72.6	42.2	11.4	1.43	0.148
5a′	1.635	199.8	126.7	72.0	41.6	11.2	1.39	0.143
4a′	1.635	195.1	123.9	70.1	40.3	10.6	1.28	0.128
21	1.640	205.7	131.5	74.2	41.9	11.7	1.51	0.159
4a″	1.645	195.1	125.7	71.1	39.3	10.7	1.32	0.133
3a	1.660	196.7	129.6	67.5	35.0	9.26	1.09	0.105
31	1.664	191.6	127.0	63.6	32.4	8.17	0.91	0.082
26	1.671	193.4	129.8	70.1	34.4	9.75	1.20	0.120
9	1.680	99.0	67.4	80.8	37.9	12.6	1.79	0.207
13	1.815	49.0	39.9	116.9	26.6	19.8	4.28	0.722
11	1.833	196.1	163.3	90.7	18.2	11.5	1.94	0.256
[A, 4]	1.910	69.2	(p′ =) 62.9	92.8	[9.3]			
14	1.920	49.3	45.4	137.8	11.8	22.3	5.92	1.20
36	2.186	199.2	236.5	208.8	—	29.8	13.9	4.48
[A, 2]	2.70	130.8	(p′ =) 122.0	176.0		[12.7]		
15	2.704	49.3	84.0	222.0	—	8.58	8.34	3.28
[A, 1]	3.01	322.5	(p′ =) 301.0	246.1		[17.6]		
18	3.122	196.0	416.3	300.3	—		11.2	7.2
19	3.515	196.0	493.4	433.3	—		15.6	20.8
16	3.660	49.3	131.0	419.9			9.5	15.6
[A, 3]	3.80	319.4	(p′ =) 298.0	309.6			[22.2]	
[A, 5]	3.98	148.6	(p′ =) 137.5	289.3			[23.3]	
[A, 6]	4.85	56.9	(p′ =) 46.3	225.3				[32.1]

Na : Bor = 1 : 2 (rows 32 to 26)

Für 15°			Konstanten				
B:Na	Na	(n-1)p′	b	Bi-	Tri-	Tetra-	Pen-tabor.
2.491	196.7	293.7	161	—	8.8	4.2	1.13

Columne). Die vierte plus fünfte Columne enthält die titrierbare Borsäure, die vierte allein die Borsäure im Neutralteil.

Für die Fehlergrößen bei den Differenzrechnungen gilt das von Auerbach[1]) zu seinem analogen Fall Bemerkte. Von der dort angewendeten Fehlerrechnung wurde aber abgesehen und dafür auf 3 der extremsten Werte, bei denen die Fehler ja besonders zutage treten, verzichtet.

Die Konstanten des Bi- und Triborats sinken mit wachsendem $\frac{B'}{Na}$, die des Penta- und Hexaborats (nicht mehr mit eingetragen) steigen. Der Abfall der Konstanten deutet auf die Tendenz, höhere Komplexe zu bilden, hin, das Ansteigen spricht für die niederere Stufe. In der Tat liegt die größte Konstanz in der Mitte beim Tetraborat, so daß man dieses vorzugsweise erwarten dürfte. Indes sind die Konstanten doch nicht eindeutig genug für diesen Schluß. Auch scheinen Auerbachs Messungen und Gefr.-P.-Bestimmungen Kahlenbergs und Schreiners[2]) mehr für das Biborat zu sprechen. Vielleicht herrscht bis 0.1 (soweit reichen nur Kahlenbergs und Schreiners Messungen) Biborat und in höheren Cc. Triborat vor.

Solche komplizierten Verhältnisse für Polyborate in Lösung ließ schon die Betrachtung der künstlich dargestellten und natürlichen Borate voraussehen[3]).

Auch das erneute Ansteigen der Konstanten muß man auf solche Komplikationen zurückführen; die Versuchsfehler sind kaum so groß, zumal Werte, die ich aus Auerbachs Daten (l. c. Tab. X) berechnete, mit meinen Zahlen leidlich übereinstimmen. s. Tabelle II, unter [A.].

[1]) l. c. 361.
[2]) l. c. 553.
[3]) s. bei Auerbach 374.

Infolgedessen möge von einer weiteren Diskussion abgesehen werden. Doch sei zur Übersicht noch eine Bilanz der Molekel- und Ionenarten in einer 0.05, 0.1 und 0.2 n Boraxlösung für die Annahme von Bi- und Triborat aufgestellt. (Versuche: 5 c′, 6, 24, 12.)

		Bib.	Trib.	Bib.	Trib.	Bib.	Trib.
1 Na : 2 B	Na	50.0		99.0		206.	
	b	43.2	43.2[2]	58.1	58.1[2]	66.2	66.2[2]
	b′	44.0	47.0	58.8	78.9	80.7	143.
	p′	6.0	3.0	40.2	20.1	125.	62.5
1 Na : 2.5 B	Na	49.0					
	b	59.6					
	b′	34.9					
	p′	14.1					

Tabelle III. Cc. mmol/l.

Die Tabelle III zeigt sehr anschaulich, wie sich in einer Boraxlösung, die wir konzentrieren, der Neutralteil dem durch starke Produktion von Polyborat entzieht und entsprechend langsamer anwächst. Auch Borsäurezusatz ändert an der Cc. der freien Borsäure wenig, zeigt sich also nur in gesteigerter Polyboratbildung.

Dieses ist das wichtigste Ergebnis vorliegender Untersuchung; es läßt sich folgendermaßen formulieren:

Die **freie Borsäure** in Boraxlösungen variiert innerhalb größerer Konzentrationsintervalle (0.05 — 0.2) nur wenig und erreicht in den verdünnten Lösungen fast den Betrag der vollständigen Spaltung.

Bei Borsäurezusatz geht der Überschuß hauptsächlich in den Komplex hinein, dessen Neutralteil andererseits bei Borsäureentziehung (cf. Tab. II 28, 34, 35) freie Borsäure nachbildet, so daß also auch diese beiden Vorgänge die Cc. an freier Borsäure nur langsam variieren[1]).

[1]) vgl. dazu die Werte unter b, Tab. II.

Temp.-Koeffizient: In einem Versuch (Tab. II Bem.) wurde schließlich auch noch festgestellt, daß mit steigender Temperatur die Komplexzerfallkonstante stark anwächst: danach erscheint die Polyboratbildung als exothermer Vorgang.

Die Gleichgewichte für Polyborate, die mehrere Einzelionen auf 1 Neutralteil enthalten (wohl wenig wahrscheinlich), wurden aus Mangel an geeigneten Versuchen — hohe Na-Konzentration, wenig Borsäure, — nicht berechnet.

II. Amylalkohol, Wasser, Borsäure.

Im Verlauf der vorhergehenden Untersuchung hatten sich auffällige Löslichkeitsbeeinflussungen der Borsäure im Amylalkohol durch Wasser ergeben: versetzt man nämlich mit Borsäure gesättigten, absoluten Amyl-A. mit einem Tropfen Wasser, so scheidet sich sofort Borsäure in größerem Maße aus, — sie ist in wässr. Alkohol erheblich weniger löslich, — bei weiterem Wasserzusatz geht sie wieder in Lösung.

Rein qualitativ lassen sich diese Verhältnisse durch Annahme von Verbindungen des Lösungsmittels mit den gelösten Stoffen erklären, hier des Amylalk. mit Wasser wie mit Borsäure. Auch diese beiden treten zu einer Verbindung zusammen, was aus der analogen Beeinflussung folgt, die Borsäure in einer wässr. Lösung durch zugefügten Amylalkohol erfährt[1]) (gemäß der Theorie[2]). Nach dem Verteilungssatz muß sie auch im Amylalkohol existieren, doch nur in minimalem Betrage bei der geringen überhaupt gelösten Menge Wasser. — Eine Verbindung aller 3 Komponenten ist wenig wahrscheinlich, ihre Berechnung ist zudem nicht mehr möglich.

Es bleiben also für unsere Betrachtung nur Amyl.-Wasserverbindung (AW) und Amyl.-Borsäureverbindung (AB).

[1]) cf. Löslichkeitstabellen p. 37.

[2]) Rothmund u. Wilsmore, Z. phys. Ch. 40. 611. 1902.

Auf Anregung von Herrn Professor Abegg unternahm ich die Erforschung ihrer Existenzbedingungen und ihrer Konstitution.

Für beide Dissoziationssysteme wird **die Annahme gemacht,** daß der weitaus größte Teil der gelösten Stoffe in die Verbindung eingetreten ist, daß man also ohne weiteres die Cc. der Verbindung gleich der Gesamtkonzentration unter Vernachläßigung der freien Komponenten setzen darf. Diese Annahme erscheint zulässig, da die gelösten Mengen im Verhältnis zum Lösungsmittel sehr klein sind.

Wir sind jetzt in der Lage, die in reinem, wassergesättigten Amyl.-A. und in borsäuregesättigtem, wässrigen Amyl-A. herrschenden Gleichgewichte berechnen zu können.

Die Untersuchung des ersten Falles bildet einen Beitrag zur Alkoholhydratfrage, die hier zum ersten Mal vom Standpunkt des Massenwirkungsgesetzes behandelt wird.

a. Amylalk.-Hydrat.

In wassergesättigtem Amyl-A. haben wir das Gleichgewicht:

[freies Wasser] [freier Amyl-A.] = k [Am.-Wass.-Vbd.]

$$1)\quad [W]\,[A] = k\,[AW].$$

Der **freie Amyl.-A.** [A] ist bei seiner Menge in erster Annäherung als konstant zu setzen; also:

$$2)\quad [W] = k'\,[AW] \text{ resp.}$$

$$2a)\quad [W_n] = k'\,[Am\ W_n].$$

Die Konzentration an **freiem Wasser** ist an sich nicht festzustellen, da Polymerisationsprodukte neben den einfachen Molekeln H_2O im Wasser auftreten, aber man kennt im Dampfdruck eine ihr proportionale Größe. Was Henry für gelöste Stoffe nachwies, gilt, wie Nernst[1])

[1]) Z. phys. Ch. 11. 345.

zeigte, auch für das Lösungsmittel: die aktive Masse desselben (Konzentr. für eine bestimmte Molekelart) ist seiner Konzentration im Gasraum (die für Gase bei einfachen Molekeln gleich der Gesamtkonzentration ist) proportional, also proportional auch dem Partialdruck.

Gleichung 2a lautet jetzt:

$$3)\quad \varkappa\, p_0{}^n = k' [A_m\ W_n]$$

(p_0 = Partialdruck bei Sättig. des Amyl. mit reinem H_2O.)

Den Dampfdruck und damit die Konzentration des freien Wassers kann man nun dadurch variieren, daß man den Amyl-A. statt mit reinem Wasser mit Salzlösungen sättigt. Der Dampfspannungserniedrigung des Wassers in der Salzlösung proportional wird dann auch eine Konzentrationsabnahme im Amyl.-A., der gleichsam die Gasphase bildet, stattfinden.

Es ist 4) $p_0{}^{m_1, m_2 \ldots} [AW_n]_{n_1, n_2 \ldots} k'$.

Statt der schwer bestimmbaren Dampfdrucke mißt man die Gefr.-Punkts-Erniedrigungen. Die Beziehung zwischen beiden gibt das Nernst-Raoultsche Gesetz[1]), wonach durch eine 1 n wässr. Lösung eine relative Dampfdruckerniedrigung um 1,8 % erfolgt:

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{n}{N} = 0.018$$

Durch eine solche Lösung wird aber auch der Gefr.-Punkt um 1.85° erniedrigt; daraus ergibt sich für eine Gefr.-P.-Ern. von Δ eine relative Dpfdr.-Ern. von $\frac{0.018\ \Delta}{1.85}$; um soviel geht also auch die aktive Masse des Wassers zurück und zwar unabhängig von der Temperatur (Babo[2]), für 25° ist der Rückgang also derselbe wie für die betreffenden Gefrierpunkte.

[1]) Nernst, th. Ch. III. Aufl. 150.

[2]) Nernst, th. Ch. III. Aufl. 147.

Für Sättigung des Amyl-A. mit einer Salzlösung, deren Gefr.-P.-E. Δ ist, ist das freie Wasser

$$[W] = K\ [1 - \frac{0.018\,\Delta}{1.85}].$$

In der Gleichung 4) ist noch die **Amyl-A.-Wasserverbindg.** festzustellen. Zuerst wurde versucht, aus dem Brechungsvermögen von Wasser-Alkoholgemischen und dem vorher empirisch festgestellten Gehalt ein Analysenverfahren auszuarbeiten. Mit einem Eintauchrefraktometer nach Pulfrich wurde eine Reihe von Gemischen untersucht. Die Werte waren indes wenig genau und auch nicht konstant (wohl infolge Entmischg. durch Destillation). Eine andere Methode bot sich in der Bestimmung der spez. Gew. bekannter Mischungen. Mit einem verbesserten Ostwaldschen Pycnometer mit aufgeschliffenem Stopfen[1]) konnten diese außerordentlich sicher (5. Stelle ca. $\pm$ 3) festgestellt werden. Auch die Herstellung der Gemische konnte schließlich ähnlich genau gestaltet werden.

Tabelle IV (Seite 27) enthält den Gehalt an Wasser (g l-Mischg.) nebst den zugehörigen spec. Gew. $25^0/_0$. Über 50 Bestimmungen (meist bis zur Konstanz wiederholt) liegen vor und bilden eine sichere Grundlage für das Interpolationsverfahren. Die entsprechende Kurve zeigt eine schwache Krümmung. Die Abweichungen sind minimal. Für den extrapolierten Grenzwert höchster Sättigung (Nr. 54) beträgt der mögliche Fehler noch nicht 1 %, für mittlere Cc. etwa 0.4 %, die größte hier gefundene Abweichung war 0.7 %.

Der Amylalkohol ist sehr hygroskopisch. Er wurde dh. zeitweilig nachgeprüft und an dem Wassergehalt der Mischungen eine entsprechende Korrektur angebracht.

[1]) cf. Riedel, in e. noch nicht veröff. Arbeit.

Tabelle IV.

Nr.	Amyl − Wasser d $^{25}/_{4}$	g Wasser in 1 l Mischg.	Nr.	Amyl + Wasser d $^{25}/_{4}$	g Wasser 1 l Mischg.	dass. Gemisch m. Bors. gesättigt d $^{25}/_{4}$
1.	0.80676	0.000	28.	0.81407	31.892	
2.	701	1.090	29.	416	32.481	0.82229
3.	717	2.005	30.	451	34.085	
4.	743	2.926	31.	483	35.465	324
5.	777	4.202	32.	512	36.887	
6.	794	5.024	33.	520	37.339	321
7.	807	5.590	34.	634	42.479	392
8.	823	6.243	35.	664	43.722	
9.	842	7.160	36.	691	45.175	447
10.	869	8.149	37.	703	45.636	456
11.	887	9.137	38.	749	47.883	454
12.	893	9.010	39.	798	50.107	
13.	914	9.903	40.	826	51.461	527
14.	940	10.890	41.	848	52.043	585
15.	947	11.412	42.	947	56.937	
16.	963	11.966	43.	998	59.270	699
17.	962	12.205	44.	0.82081	63.179	739
18.	992	13.219	45.	090	63.820	
19.	0.81003	13.776	46.	107	64.254	779
20.	001	14.110	47.	153	66.403	701
21.	028	14.877	48.	161	66.624	870
22.	050	16.056	49.	182	68.253	856
23.	056	16.050	50.	205	69.211	884
24.	061	16.358	51.	221	69.932	
25.	083	17.179	52.	324	75.610	999 (?)
26.	096	18.290	53.	345	75.612	
27.	217	33.59	54.	439	80.7	

Das spec. Gew. des abs. Alkohols wurde aus mehreren Proben, die über verschiedenen Trockenmitteln ($CuSO_4$ Na_2SO_4, KOH und P_2O_5) oder durch fraktionierte Destillation (S. P. 131°) gereinigt waren, gewonnen. Eine gelegentliche Prüfung einer anderen Flasche (ebenfalls von Kahlbaum bezogen) ergab als S. P. des Amyl-A. 127° und als spec. Gew. 0.80640 gegen 131° und 0.80676 an dem von mir verwendeten (Gähr.-) Iso-Amylalkohol.

Die eigentlichen Versuche wurden nun in folgender Weise angestellt: In Stöpselflaschen (120 cc) wurde Amylalkohol mit Na Cl (in steig. Cc.) bei 25° einen bis mehrere Tage geschüttelt. Das spec. Gew. der Amyl-A.-Schicht lieferte die Cc. des Alkoholhydrats. Hieraus wurde mit Hülfe des spec. Gew. die Cc. des Gesamt-Alkohols festgestellt.

Die wässrige Schicht wurde auf Na Cl titriert und die durch das Salz und den gelösten Alkohol bedingte Gefr.-P.-Ern. gemessen. Tab. Va enthält die Werte für reines Na Cl, Tab. Vb die für amylgesättigte Lösungen.

Tabelle V. Gefrierpunkts-Erniedrigungen.

a.		b.			c.		
$\frac{NaCl}{n}$	: Δ		Amyl + $\frac{NaCl}{n}$: Δ			Amyl + $\frac{NaCl}{n}$ + Bors.: Δ	
0.954	3.38	1.	0.00	0.83	1.	0.00	1.65
1.000	3.55	2.	0.975	4.11	2.	0.945	5.40
1.826	6.82	3.	1.55	6.05	3.	1.490	7.77
2.000	7.40	4.	1.94	8.12	4.	1.865	9.36
2.645	10.70	5.	2.45	10.22	5.	2.355	11.49
3.000	11.79	6.	2.96	12.71	6.	2.845	13.73
		7.	3.42	15.27	7.	3.06	14.75
		8.	3.84	17.20	8.	3.48	16.90
		9.	4.39	20.16	9.	3.57	17.29
					10.	4.01	19.58
					11.	4.28	21.08

Die Divergenz der entsprechenden Kurven für steig. Na Cl Cc. zeigt, daß die Löslichkeitszunahme des Amyl-A. in Wasser mit sinkender Tp. sogar die aussalzende Wirkung des NaCl überwiegt[1]).

Für die hohen Cc. an Na Cl wurde mit krystallinischem $CaCl_2$ und Eis unterkühlt.

Der **freie Amyl-A.,** der anfangs konstant gesetzt wurde, läßt sich genauer aus dem Gesamtamyl. und dem gebundenen unter Berücksichtigung des Formeltypus der Vbdg. berechnen.

Die mit Hilfe dieser Daten berechneten Konstanten zeigt Tab. VI. Die ersten 3 Columnen enthalten die experimentellen Befunde[2]). Nur für die wahrscheinlichsten

Tabelle VI.

$$\left[1-\frac{0.018}{1.85}\Delta\right]^n\left[\text{Gesamt-Amyl.}-\frac{1}{n}(AW_n)\right]=K.$$

$$[AW_n]$$

Nr.	Wässr. Schicht NaCl	$1-\frac{0.018}{1.85}\Delta$	Amylalk. d $^{25}/_{4}$	g H_2O/l	g Amyl./l	Konz. an Gesamt-Wasser = [AW] Mol H_2O	Konz. an Gesamt-Am.-A. Mol. Amyl.
1.	0.00	0.992	0.82439	80.7	744	4.48	8.44
2.	0.975	0.960	188	68.4	754	3.80	8.55
3.	1.55	0.941	095	63.9	757	3.54	8.60
4.	1.94	0.921	008	60.0	760	3.33	8.64
5.	2.45	0.900	0.81933	56.3	763	3.12	8.66
6.	2.96	0.876	860	53.0	766	2.94	8.70
7.	3.42	0.852	790	49.8	768	2.76	8.72
8.	3.84	0.833	729	46.9	770	2.60	8.75
9.	4.39	0.804	669	44.1	773	2.45	8.77

[1]) cf. diese Arbeit S. 38, Löslichkeit von Alkohol in Wasser.

[2]) In der zweiten Reihe schon umgerechnet, die zugrundeliegenden Werte für Δ zeigt Tab. Vb.

Konstanten zu Tabelle VI.

Nr.	AW	AW_2	AW_3	AW_4
1.	0.878	1.37	1.51	1.58
2.	1.20	1.61	1.70	1.69
3.	1.34	1.71	1.75	1.71
4.	1.47	1.77	1.77	1.69
5.	1.60	1.84	1.79	1.66
6.	1.72	1.89	1.77	1.60
7.	1.83	1.93	1.74	1.53
8.	1.97	1.99	1.75	1.50
9.	2.06	1.99	1.69	1.39

Formeltypen wurden die Konstanten berechnet. Für eine Vbdg. von (1 Amyl. + 3 Wasser) ist die Konstanz eine befriedigende. Die Richtigkeit unserer Annahme[1]) vorausgesetzt, dürfen wir sagen, daß Amylalkohol mit Wasser ein Trihydrat bildet, das innerhalb der vollständigen und halben Sättigung des Alkoh. an Wasser beständig ist.

b. Amylalk.-Borsäureverbindung.

Setzt man jetzt dem wässrigen Amyl-A. Borsäure als Bodenkörper zu, so ist die freie Borsäure konstant:

$$[B] = k \text{ dh. auch } [AB] = k'.$$

In die natürlich auch hier geltende Gleichung für Amyl-A.-Wasser eingesetzt, erhält man die Gleichung:

$$K = \frac{[AW_n]\,[\text{Gesamt-A.} - \frac{1}{n}(AW_n) - \frac{o}{p}(AB)]^{o-1}}{[A_oB_p]\,[W]^n}$$

Die an den Anfang gestellten allgemeinen Bemerkungen gelten auch hier. Es handelt sich also ebenfalls um Sättigung des Amylalk. mit reinem Wasser resp. zur Erniedrigung des Partialdrucks mit Salzlösungen. Die Gefrierpunkts-Ern. wurden, weil Borsäure ausfiel, mit Hilfe des titrim. bestimmten Na Cl aus Tab. Vb inter-

[1]) S. 24.

poliert unter Zufügung des der in Wasser gelösten Borsäure entsprechenden Betrages (Tab. Vc).

Die Cc. an **Amyl - Borsäurevbdg.** wurde durch Titration des Amyl-A. mit Mannit und NaOH gefunden.

Schwieriger gestaltete sich die Bestimmung der **Amylwasserverbindung** neben Borsäure, durch die eine nicht bekannte Änderung des Volumens eintritt. — Die spec. Gew. für wässrigen Amyl-A. und für die entsprechende borsäuregesättigte Lösung wurden in einer Kurve vereint, und dadurch war es möglich, zu dem spec. Gew. eines jeden borsäuregesättigten Alkohols (s_2) das des zugrunde liegenden reinen Alkohols (s_1) zu bestimmen.

War z. B. (Tab. VII. 2) $s_2 = 0.8277$
so war $s_1 = 0.8212$
1 l (A + W + B) wog 827.7 g
1 l enthielt 16.4 g Bors.
1 l enthielt 811.3 g (A + W)
nach Tab. IV sind in 1 l vom sp. G. s_1
oder in 821.2 g (A + W) 64.8 g Wass.
in 811.3 g (A + W) also 64.0 g Wass.
und 774. g Amyl.

diese beiden letzten Werte wurden in Mol umgerechnet.

In Tab. VII stehen in den Columnen 2—5 die experimentell[1]) gefundenen Größen, die 5. und 6. enthalten die sp. G. für das bors.-gesättigte und das entsprechende reine Lösungsgemisch.

Zur Berechnung der **Konstanten** wurden 3 verschiedene Hydrate[2]) mit 3 analog zusammengesetzten Borsäureverbindungen[3]) kombiniert. Die Konstanz blieb aus. Eine andere Borsäureverbindung A_2B wurde daher mit den verschiedenen Hydraten der Berechnung zugrunde gelegt.

[1]) in Reihe 4 schon etwas umgerechnet (Tab. Vc).
[2]) AW, AW_2, AW_3.
[3]) AB, AB_2, AB_3.

Tabelle VII.

Nr.	Borsäure gesättigte wässr. Schicht: NaCl	Borsäure	$1-\frac{0.018}{1.85}\Delta$	amyl. Schicht: bors. gesätt. Am. d $^{25}/_{4}$	der entspr. reine Am. d $^{25}/_{4}$	g H_2O/l	g Am./l	Conz. an Gesamt-Wasser = (AW) Mol. H_2O	Conz. an Gesamt-Amyl. Mol. Am.	Conz. an Gesamt-Borsäure = (AB) Mol. Bors.	Konstanten: 1 A 3 W A_2B	AB AB_2 AB_3	1 A + 2 W A_2B	AB AB_2 AB_3	1 A + 1 W A_2B	AB AB_2 AB_3
1.	0.00	0.894	0.984	0.8296	0.8233	73.9	739	4.10	8.39	0.2640	106	16.3	93.4	16.0	59.5	15.8
2.	0.945	66	44	77	12	64.0	747	3.55	8.49	0.2638	107	15.8	92.9	15.0	62.9	14.3
3.	1.490	50	24	68	01	59.0	751	3.27	8.54	0.2689	107	15.4	90.7	14.2	62.5	13.2
4.	1.865	44	09	59	0.8192	54.6	754	3.03	8.56	0.2724	104	14.8	87.5	13.5	60.9	12.2
5.	2.355	33	0.888	54	84	51.5	756	2.86	8.59	0.2850	101	14.3	84.0	12.7	58.5	11.3
6.	2.845	27	66	47	75	47.1	760	2.62	8.62	0.2877	100	14.0	81.8	12.1	57.0	10.5
7.	3.06	10	56	41	67	43.1	763	2.39	8.66	0.2891	96	13.2	77.7	11.3	54.9	9.7
8.	3.48	10	35	40	64	41.9	764	2.32	8.69	0.3006	97	13.3	76.6	11.1	53.2	9.3
9.	3.57	07	32	36	57	38.7	766	2.15	8.70	0.3066	90	12.2	71.1	10.1	50.0	8.4
10.	4.01	01	09	33	50	35.9	768	1.99	8.72	0.3162	81	10.9	68.3	9.7	47.5	7.8
11.	4.28	0.798	0.795	29	42	32.0	771	1.78	8.75	0.3210	83	11.0	63.4	8.8	44.2	7.0

Grade für eine solche sprach eine Untersuchung Magnaninis[1]), der auf anderem Wege, aber auch mit dem Massenwirkungsgesetz für Mannit und Borsäure in wässr. Lösung eine Verbindung 1 Mannit + 3 Bors. nachgewiesen hatte.

Nun sind es, wie man längst erkannt hat, die Hydroxylgruppen derartiger Alkohole, denen gegenüber die Borsäure eine starke Affinität äußert. In der Verbindung Magnaninis kommen 6 (OH) auf drei Bors. Dieses Verhältnis 2 : 1 drückt auch die Verbindung 2 Amyl. + 1 Bors. aus. In der Tat erhält man damit (Tab. VII) eine Konstanz, die zwar noch einen gewissen Gang zeigt, aber bei Berücksichtigung der äußerst komplizierten Verhältnisse und der dadurch bedingten Unsicherheiten befriedigen kann, um so eher, als auch das schon vorher sichergestellte Hydrat (A + 3 W) bei dieser Kombination beibehalten werden kann.

Auch für den Fall, daß Bors. in Lösung nicht hydratisiert ist, gelten dieselben zahlenmäßigen Beziehungen, da die Änderungen durch analoge Änderungen bei dem Interpolationsverfahren kompensiert werden müssen.

[1]) Ztschr. phys. Ch. 6, 58.

III. Löslichkeit der Borsäure in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln.

Der außerordentlich starke Einfluß hydroxylierter Verbindungen auf Borsäure, wie er ja auch in der vorigen Untersuchung hervortrat, ließ es wünschenswert erscheinen, auch andere Stoffe mit OH-Gruppen darauf zu untersuchen und einige ungefähre Vorstellungen davon zu schaffen.

Es wurden also die Löslichkeitsverhältnisse und die spec. Gew. dieser Verbindungen bestimmt. Im folgenden seien vorläufig die Resultate mitgeteilt. Von einer theoretischen Diskussion derselben möge aber abgesehen werden, da das Material in einigen Punkten noch der Ergänzung bedarf.

Die Zusammenstellung des Lösungsmittels erfolgte durch Wägung. — Die spec. Gew. wurden mit der Mohrschen Wage, und für die zähflüssigeren Lösungen mit der Pipette als Pyknometer bestimmt.

Die Titration der Borsäure erfolgte in üblicher Weise mit Mannit und einer ca. 1 n Na OH.

Für die zähflüssigen Lösungen wurde die Pipette auf Ausspülen geeicht.

Im Fall der Milchsäure (Tab. VIII1) wurde die Borsäure als Differenz der Gesamtazidität und des Milchsäuretiters bestimmt. (Titration mit Methylorange als Indikator, dann nach Mannitzusatz mit Phenolphtalein.) Eine Verwendung paariger Indikatoren war wegen des dissoziationsverstärkenden Einflusses der Milchsäure auf

die Borsäure nicht angängig. Die Zahlen für die Milchsäure sind dh. sehr unsicher und mögen nur zur ersten Orientierung dienen.

Besonderes Interesse müssen die homologen Alkohole erwecken. Die mehrwertigen (Tab. VIII. 2, 3, 4) zeigen schon bei geringen Cc. ein sehr starkes Lösungsvermögen, was sich namentlich beim Glycerin[1]) sehr

Tabelle VIII.

Löslichkeit der Borsäure für 25° in Mischungen hydroxyliert. Verbindungen mit Wasser (Hydroxylverbindung ansteigend in Mol %.)

	Mol %	Borsäure	Reines Gemisch $d_1^{25/4}$	bors.gesätt. Gemisch $d_2^{25/4}$
1. Milchsäure	2.321	1.07	1.0252	1.0444
	6.819	1.61	0722	0986
	18.77	1.86	1405	1635
	36.33	2.08	2023	2254
2. Glycerin	24.64	1.208	1.1574	1.1707
	46.75	2.132	—	2260
	67.71	2.96	2370	2526
	90.58	3.78	2531	2710
3. Mannit	0.790	1.007	—	1.0425
	810	015	1.0244	1.0433
	945	029	0288	—
	1.585	136	0475	—
4. Dulcit	0.065	0.8876	0.9995	1.0686
	130	9078	1.0018	0212
	260	9360	0060	0260
Reines Wasser	0.00	0.898	0.9973	1.0168

[1]) Das Glycerin, wie auch die andern Präparate rein, von Kahlbaum bezogen, war nur unbedeutend sauer, was vernachlässigt wurde; es enthielt 2% Wasser.

schön beobachten läßt, wenn man zu seiner reinen gesättigten Lösung etwas Wasser zufügt.

Die einwertigen homologen Alkohole zeigen, wie sich aus den Kurven (zu Tab. IX) ergibt (vom Methyl-A. abgesehen), ein stark ausgeprägtes Minimum, das beim Fortschreiten in der homologen Reihe nach den höheren Alkoholkonzentrationen rückt: d. h. die Löslichkeitsbeeinflussung des Alkohols durch Wasser ist in diesen Fällen stärker als die umgekehrte.

Für den Amyl-A. wurde die wechselseitige Löslichkeit genau bestimmt und auch die Kontraktion neu festgestellt, da die Literaturangaben hierüber nicht richtig sind[1]).

1000 cc Wasser + 31.96 cc. Amyl-A. (25°) geben 1030,0 cc; beim Mischen findet also eine Kontraktion von 0,2 % statt.

1000 cc Amyl + 87.8 cc Wasser (25°) geben 1085 cc Mischung, d. i. eine Kontraktion von 0,3 %.

Der Isobutyl.-A. ist bei 55 Mol % wassergesättigt, Wasser nimmt ihn zu 2.3 Mol % auf.

Zum Schluß sei noch der Löslichkeitsverhältnisse von Alkoholen (auch Äther) und Wasser in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur gedacht. Was an anderer Stelle für Amyl- und Butyl-A. mitgeteilt wurde,[2]) läßt sich auch am Propyl-A. zeigen, den man durch Salzzusatz zur Phasenbildung veranlaßt: folgendes Schema faßt die Erscheinungen qualitativ zusammen:

	Alkohol + Wasser (bei 25°)
Abkühlung :	Trübung | Aufhellung
Erwärmung :	Aufhellung | Trübung

[1]) Ber. d. d. chem. G. 31, 2671.

[2]) R. Abegg u. P. Mueller, Z. f. Elchem. 1905. XI. 1.

Tabelle IX.

Lösl. der Bors. in (homol. einwert.) Alkoholwassergemischen. (Alkoh. in Mol. % ansteigend) für 25°.

	Mol. %	Bors.	d_1 $^{25}/_4$	d_2 $^{25}/_4$	d_1 $^{15}/_4$	
Rein. Wasser	0.00	0.898	0.9973	1.0168	0.9991	
	11.74	0.895			0.9691	
	28.64	1.012			.9340	
	36.02	.098			.9185	
	43.95	.161			.9019	
	52.31	.307			.8842	
Methyl-A. . .	100.0	2.900	0.7924	0.8904	.7960	
	8.996	0.829			0.9714	
	22.28	.800			.9350	
	44.46	.729			.8789	
	55.62	.700			.8576	
	79.89	.893			.8198	
	88.10	1.105			.8089	
Aethyl-A. . .	99.26	.527	0.7860	0.8353	.7947	
	23.66	0.6437	0.9043	0.9193		
	53.63	.4569	.8231	.8570		
	83.65	.5776	.8133	.8466		
n-Propyl-A. .	100.0	.961	.8010	.8297		
	0.70	0.884	0.9923	1.0124		
	2.15	.857	.9853	.0038		
	2.18	.857	.9855	.0046	Verteil.-	
	71.4	.3230	.8173	0.8351	Koëff.	
	77.1	.3470	.8133	.8220	= 2,74	
	85.6	.4212	.8081	.8195		
i-Butyl-A. . .	100.0	.6927	.7984	.8172		
	0.448	0.883	0.9943	1.0132		
	0.520	.880	.9936	.0125		
	*) 0.525	.880	.9931	.0123	Verteil.-	
	67.26	0.2584	.8232	0.829	Koëff.	
	75.54	.2722	.8183	.8253	= 3.35	
	83.40	.3190	.8142	.8223		
i.-Amyl-A. . .	100.0	.5703	.8068	.8220		

*) Wasser an Amyl-A. gesättigt.

Die Abnahme der Löslichkeit in Wasser mit steigender Tp. wurde für den Amyl-A. quantitativ bestimmt: bei — 0.83° löst 1 l Wasser 40 g Amyl. (aus der Gefr.-P.-Ern. berechnet), bei + 25° löst 1 l Wasser 25 g Amyl., also bloß die Hälfte. Qualitativ war dieses Verhalten für Amylalkohol bereits bekannt.

Kurz zusammengefaßt sind die Ergebnisse vorliegender Untersuchungen folgende:

Daß Polyborate in konzentr. Lösungen von Borsäure plus Na OH bestehen, wurde bestätigt gefunden; die Verhältnisse erwiesen sich aber als sehr kompliziert; es liegen wahrscheinlich mehrere Komplexe auch schon in verdünnteren Lösungen vor.

Es wurde für diese Lösungen gezeigt, daß die freie Borsäure wenig durch Zusatz oder Entziehung von Bors. beeinflußt wird, und damit frühere Beobachtungen in erweitertem Maße bestätigt.

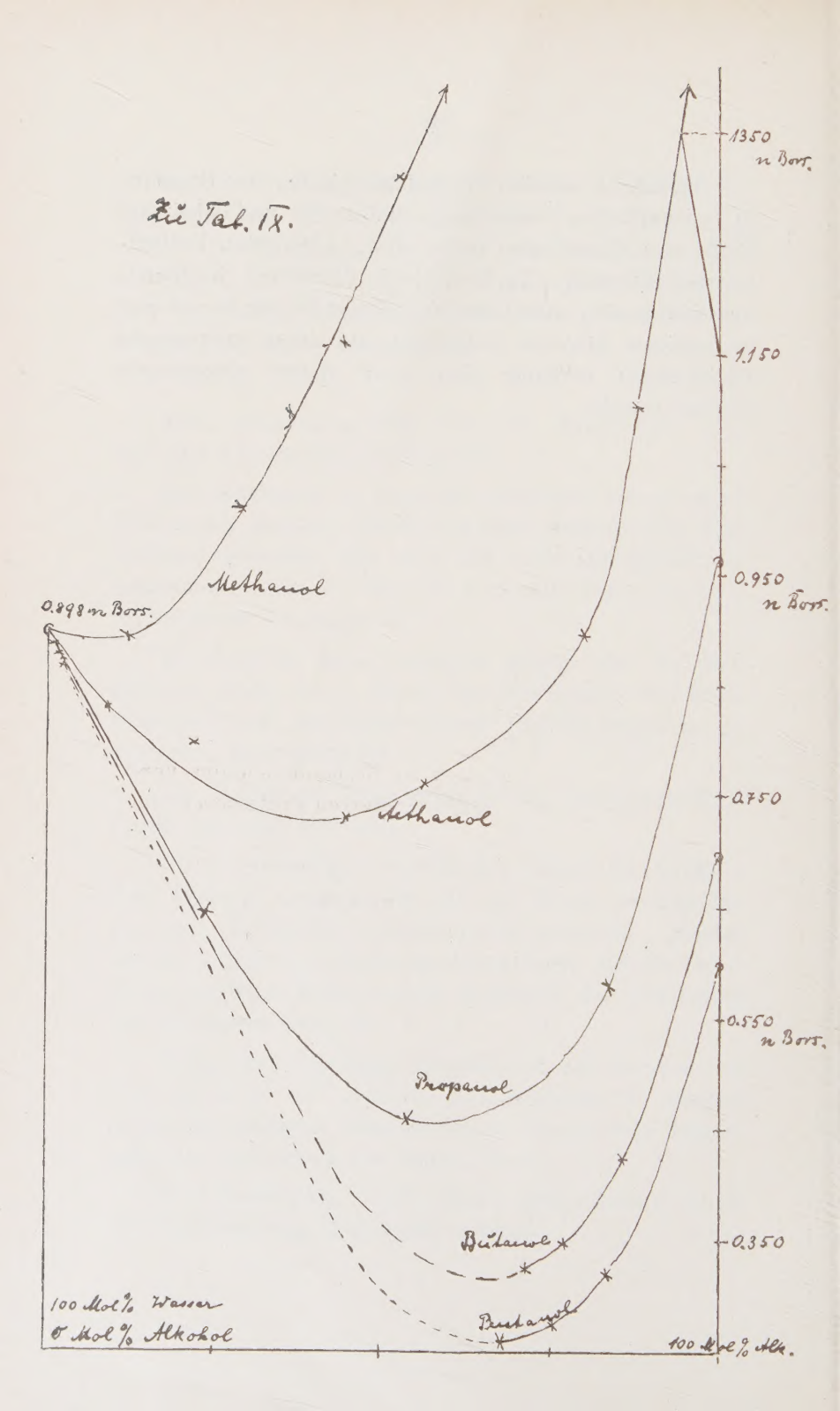
Der Einfluß der Temperatur auf die Polyboratbildung wurde qualitativ bestimmt.

Für wasserhaltigen Amylalkohol wurde die Existenz eines Hydrats nachgewiesen und als Typus für dasselbe der eines Trihydrats wahrscheinlich gemacht. Hierbei wurde von der Voraussetzung ausgegangen, daß die aktive Masse der freien Komponenten gegenüber der Verbindung verschwindend klein ist.

Sättigt man wässrigen Amylalkohol mit Borsäure, so existiert unter der gleichen Voraussetzung in wasserreicheren Lösungen wahrscheinlich dieses selbe Hydrat und eine Verbindung von $Amyl._2$ $Bors._1$

Eine Bestätigung würde dieser letzte Befund durch eine Untersuchung Magnaninis erfahren.

Schließlich wurden einige Löslichkeiten der Borsäure in hydroxylierten Verbindungen untersucht und dabei eine Reihe von Einzelheiten (spec. Gew., gegensätzl. Löslichkeitsbeeinflussung, Tp.-koeffizient derselben) bestimmt, namentlich aber eine Löslichkeitskurve für die homologen einwertigen Alkohole aufgestellt, auf deren interessante Beziehungen vorläufig aber nicht näher eingegangen werden konnte.


Zu Tab. IX.
1350
n Borr.
1.150
0.950
n Borr.
0.750
0.550
n Borr.
0.350
0.898 n Borr.
Methanol
Methanol
Propanol
Butanol
Butanol
100 Mol% Wasser
0 Mol% Alkohol
100 Mol% Alk.

Lebenslauf.

Ich Paul Mueller, evangelischer Konfession, wurde am 16. Februar 1880 zu Krichen, Kr. Breslau, als Sohn des früheren Wirtschaftsinspektors jetzigen Rendanten Hugo Mueller und seiner Frau Marie, geb. Simon, geboren. Bis Michaelis 1889 besuchte ich die Volksschulen zu Heidau, Kr. Liegnitz, und Seiferdau, Kr. Schweidnitz, bis Michaelis 1892 die hiesige Wanckelsche höhere Knabenschule und von da an das Gymnasium zu St. Elisabet, das ich Ostern 1900 mit dem Zeugnis der Reife verließ, um an der hiesigen Universität Naturwissenschaften, besonders Chemie, zu studieren.

Am 4. Juli 1903 bestand ich das Verbandsexamen, am 6. März 1905 das Examen rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Ahrens, Brefeld, Ebbinghaus, Frech, Freudenthal, Herz, Hintze, Kükenthal, Ladenburg, J. Meyer, O. E. Meyer, Neumann, Pax, Schaefer, Scholtz, Volz.

Ihnen allen sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.

Thesen.

1. Ein exakter Nachweis für die Nichtexistenz von $S Cl_2$ steht noch aus.

2. Die Inkonstanz der Schmelzpunkte von Cu und Ag an der Luft ist auf die Gegenwart von Sauerstoff zurückzuführen.

3. Erst durch die energetische Betrachtung der Oxydations- und Reduktionsvorgänge wird eine rationelle Vorstellung von ihnen ermöglicht.